

ION CONDUCTOR AND SOLID FUEL CELL

Patent number: JP5225820
Publication date: 1993-09-03
Inventor: ISHII TAKAO; IWATA TSUNEKAZU; TAJIMA YUKIMICHI
Applicant: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE
Classification:
- **International:** C01F17/00; C04B35/48; H01B1/06; H01M8/12
- **European:** H01M8/12E2B
Application number: JP19920057078 19920207
Priority number(s): JP19920057078 19920207

Report a data error here

Abstract of JP5225820

PURPOSE:To increase the ion conductivity and to make it available as the solid electrolyte of a fuel cell by adding Sc and a specific auxiliary dopant to a zirconia type ion conductor. **CONSTITUTION:**An ion conductor is composed of a composition which consists of $(1-x-y)\text{ZrO}_2\text{-}x\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-}y\text{A}_2\text{O}_3$, where $0 < x+y \leq 0.16$, $x > 0$, $y > 0$, and A is one sort of Er and Ho. When an ion conductor of this composition is used as the solid electrolyte of a solid fuel cell, it can contribute to the low temperature operation of the fuel cell. This ion conductor can be obtained by a sintering method by a normal solid phase reaction. Since the ion radius of the Sc is close to that of the Zr, a large oxygen ion conductivity can be realized at a low temperature.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 2 2 5 8 2 0

(43) 公開日 平成5年(1993)9月3日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/06	A	7244-5 G		
C 0 1 F 17/00		9040-4 G		
C 0 4 B 35/48	B	7310-4 G		
H 0 1 M 8/12		9062-4 K		

審査請求 未請求 請求項の数 2

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-57078

(22) 出願日 平成4年(1992)2月7日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 石井 隆生

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号日本電信電話株式会社内

(72) 発明者 岩田 恒和

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号日本電信電話株式会社内

(72) 発明者 田嶋 幸道

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号日本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

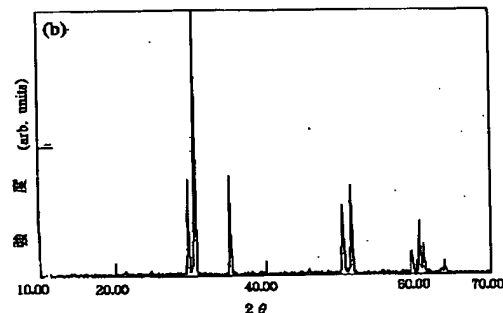
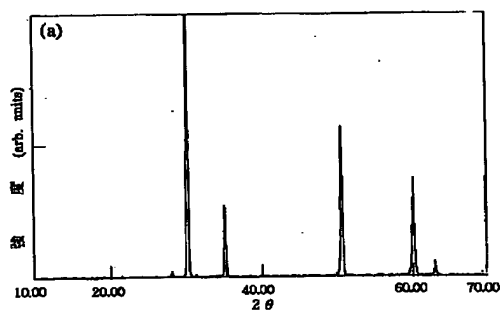
(54) 【発明の名称】 イオン導伝体及び固体燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 Y S Z に比べてイオン伝導率が高く、さらに、燃料電池の固体電解質としても実用上使用可能なイオン導伝体及び固体燃料電池を提供することを目的とする。

【構成】 $(1-x-y) ZrO_2-xSc_2O_3-yA_2O_3$ なる組成を有することを特徴とする。

ただし、 $0 < x+y \leq 0.16$, $x > 0$, $y > 0$
A は Er, Ho からなる群のうちから選ばれた1種以上



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yA_2O_3$ なる組成を有することを特徴とするイオン導伝体。

ただし、 $0 < x+y \leq 0.16$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$
AはEr、Hoからなる群のうちから選ばれた1種以上

【請求項2】 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yA_2O_3$ なる組成を有するイオン導伝体を固体電解質として用いたことを特徴とする固体燃料電池。

ただし、 $0 < x+y \leq 0.16$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$
AはEr、Hoからなる群のうちから選ばれた1種以上

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、イオン導伝体及び固体燃料電池に係る。

【0002】

【従来の技術】近年、酸素イオン伝導体を用いた固体電解質材料に関心が高まりつつある。特に、固体燃料電池における固体電解質として、また、ガスセンサーにおける固体電解質としての用途に関する研究が進められている。

【0003】燃料電池は図5に示すような基本構造を有しており、装置の小型化等の観点から、電解質として固体電解質を用い、装置全体を固体化した固体燃料電池が試みられている。エネルギーの有効利用という観点からも、固体燃料電池は本質的に高いエネルギー変換効率を有し、さらに良好な環境保全が期待されるなどの優れた特長をも有している。

【0004】ところで、固体電解質、特に固体燃料電池の固体電解質としては従来、酸素イオン導伝体である Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ) が最も有望視されてきた。

【0005】しかし、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ) において十分なイオン伝導度を得るには1000℃の高温動作が必要である。しかるに、このような高温では電極界面との反応による部品寿命の劣化が激しい。そのため固体燃料電池の実用化が遅れているのが現状である。

【0006】このような観点から動作温度を下げる事が望まれ、そのためYSZより高いイオン伝導体の出現が望まれている。

【0007】一方、YSZ以外のイオン導伝体として $ZrO_2-Sc_2O_3$ 系のものが知られている。このイオン導伝体は、ドーパントとしてScを含有せしめたものであり、ジルコニア系で最も高いイオン伝導度を有することが知られている。このようにScを含有せしめたものが高いイオン伝導度を示すのは、次の理由からと考えられる。すなわち、一般にジルコニア系の酸素イオン伝導体ではドーパントのイオン半径が小さくなるほどイオン伝導度が上昇する傾向がある。これはドーパントのイオン半径が Zr^{4+} のイオン半径に近づくと、動きうる酸素

イオンの活性化エネルギーが小さくなるためである。しかるに、Scのイオン半径は Zr^{4+} のイオン半径に近く、従って、Scを含有せしめた場合、高いイオン伝導度を示すものである。

【0008】しかし、Scを含有せしめたイオン導伝体を燃料電池の固体電解質として用いると、電極（図5の燃料極、酸化剤極）との間で剥離が生じ実用上使用困難であるという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、YSZに比べてイオン伝導率が高く、さらに、燃料電池の固体電解質としても実用上使用可能なイオン導伝体及び固体燃料電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のイオン導伝体は、 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yA_2O_3$ なる組成を有することを特徴とする。

【0011】また、本発明の固体燃料電池は、 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yA_2O_3$ なる組成を有するイオン導伝体を固体電解質として用いたことを特徴とする。

【0012】

ただし、 $0 < x+y \leq 0.16$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$
AはEr、Hoからなる群のうちから選ばれた1種以上である。

【0013】なお、上記のようなイオン伝導体は、例えば、通常の固相反応による焼結法で得られる。

【0014】

【作用】以下に本発明の作用を本発明をなすに際して得た知見とともに説明する。

【0015】本発明者は、まず、 $ZrO_2-Sc_2O_3$ 系のイオン導伝体を固体電解質として燃料電池に使用した場合に何故に電極との間での剥離が生ずるかの原因の解明を行った。その結果、剥離は次のような理由によって生ずるのであるとの知見を得た。

【0016】すなわち、ドーパントの増加とともに結晶構造は単斜晶—菱面体—立方晶と変化し、またイオン伝導度が最大の値をとる領域では菱面体が室温で安定となり立方晶が安定化されない。さらに650℃以上では立方晶に構造相転移するため、熱膨張率の相違に基づき、熱サイクルによる破壊（剥離）を引き起こすものであると考えられる。

【0017】かかる相変態を防止するための手段としては $ZrO_2-Sc_2O_3$ 系に Yb_2O_3 を添加することは公知である（特開昭54-57506号公報）。しかし、固体燃料電池用の固体電解質材料では相転移抑制とともに動作温度である800℃以上の高温において導伝率の経時変化のできるだけ少ないことが要求される。

【0018】そこで、本発明者は、幾多の実験を重ね創意探究し、副ドーパントのイオン半径を Yb^{3+} より大き

いものを用いたところ、立方晶の安定化度が増し、800℃以上での高温における伝導率の経時変化小さな特性を有する材料が得られることを知見した。

【0019】しかし、そのような副ドーパントであっても、高い伝導率の得られない場合もあり、その理由をさらに探求したところ、主ドーパントであるScと副ドーパントの合計添加量が一つの要因をなしており、ある限定された範囲内における添加量とすることが必要であることを解明し、本発明をなすにいたった。

【0020】本発明では、 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yA_2O_3$ なる材料を用いる。

【0021】すなわち、本発明によって得られるイオン伝導体は、主ドーパントとしてScを含有する。Scのイオン半径はZrに近いためYSZより酸素イオンが動きやすい。このためYSZに比べて低温で著しく大きな酸素イオン伝導率を実現できる。

【0022】また、本発明では、Scよりイオン半径の大きい副ドーパント（Er、Hoのうちの1種以上）を添加する。かかる副ドーパントによりイオン伝導率はほぼScの特性を保持し、なおかつ、結晶構造は立方晶に安定化され高温での結晶変態は現われない。

【0023】さらに本発明では、 $0 < x + y \leq 0.16$ とする。かかる限定された範囲における添加量によってのみ、相変態がなく、しかも高いイオン伝導度を有するイオン伝導体を得られる。すなわち、 $x + y > 0.16$ とすると高いイオン伝導度が得られなくなる。

【0024】以上のような構成とすることによって、高いイオン伝導度かつ熱サイクルに対する機械的強度の強く（例えば、電極との剥離が生じない）、高温における導電率の経時変化の小さな特性を有する材料を実現できる。

【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。なお、当然のことではあるが本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0026】（実施例1） $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yA_2O_3$ ($0 < x + y \leq 0.16$ かつ $x > *$

表1

材料	伝導率 (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	伝導率の低下 (%)
No. 11 0.88ZrO ₂ -0.10Sc ₂ O ₃ -0.02Er ₂ O ₃	7.7x10 ⁻²	2.0
No. 12 0.88ZrO ₂ -0.06Sc ₂ O ₃ -0.06Er ₂ O ₃	6.1x10 ⁻²	2.1
No. 13 0.88ZrO ₂ -0.04Sc ₂ O ₃ -0.08Er ₂ O ₃	5.0x10 ⁻²	2.0
No. 14 0.88ZrO ₂ -0.10Sc ₂ O ₃ -0.02Ho ₂ O ₃	7.1x10 ⁻²	1.9
No. 15 0.88ZrO ₂ -0.06Sc ₂ O ₃ -0.06Ho ₂ O ₃	5.8x10 ⁻²	1.7
No. 16 0.88ZrO ₂ -0.04Sc ₂ O ₃ -0.08Ho ₂ O ₃	5.0x10 ⁻²	1.8

【0033】（実施例2） $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yA_2O_3$ ($0 < x + y \leq 0.16$ かつ $x > 0, y > 0, A=Er, Ho$ のうちから選ばれた1種以上）を所定の化学組成で配合した後、十分混合し、2mmφ、厚さ2mmのペレットに成型した。次いで、この

*0, $y > 0, A=Er, Ho$ のうちから選ばれた1種以上）を所定の化学組成で配合した後、十分混合し、20mmφ、厚さ2mmのペレットに成型した。次いで、このペレットを1600℃の温度で空气中20時間焼成を行ってイオン伝導体を作製した。

【0027】試料の生成相を粉末X線回折で同定した後、イオン伝導率をインピーダンスメータにより、10Hz-1MHzの周波数でスイープした後、インピーダンスプロットを行って測定した。

【0028】図1の(a)に、0.88ZrO₂-0.10Sc₂O₃-0.02Er₂O₃の場合の室温におけるX線回折図形を示す。なお、図1の(b)に、副ドーパントを含まない0.88ZrO₂-0.12Sc₂O₃の場合も示す。

【0029】ドーパントを含まない場合、室温では菱面体相が単一相として得られる。ところが、温度を上げると650℃付近で立方晶に転移する。しかし、副ドーパントの添加により立方晶が安定化されていることがわかる。

【0030】図2にイオン伝導率の温度依存性を示す。Er₂O₃を添加していない0.88ZrO₂-0.12Sc₂O₃では結晶構造の相転移にともないイオン伝導率が転移温度付近で不連続的に変化する。Er₂O₃を添加した0.88ZrO₂-0.10Sc₂O₃-0.02Er₂O₃ではイオン伝導率はほぼ直線的なアレリウスの関係をほぼ満足する。Er₂O₃をドーブした場合でも800℃で $8 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と優れたイオン伝導性を示す。

【0031】以下同様に測定した800℃でのイオン伝導率の結果を表1に示す。いずれの場合も800℃におけるYSZの値 $2 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ より高いイオン伝導率を示し、また結晶構造は室温まで立方晶が安定化されていた。また、800℃で300時間保持したときの導電率の低下は、Yb₂O₃をドーブした場合 ($\Delta \rho / \rho = 3.7 \sim 4.1\%$) より小さかった。

【0032】

ペレットを1600℃の温度で空气中20時間焼成を行ってイオン伝導体を作製した。

【0034】試料の生成相を粉末X線回折で同定した後、イオン伝導率をインピーダンスメータにより、10Hz-1MHzの周波数でスイープした後、インピーダ

ンスプロットを行って測定した。

【0035】図3に、 $0.92\text{ZrO}_2-0.06\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$ の場合の室温におけるX線回折図形を示す。なお、副ドーパントを含まない $0.92\text{ZrO}_2-0.08\text{Sc}_2\text{O}_3$ の場合も示す。この場合、生成相は単一相にならず単斜相と菱面体相の混合相が生成する。明らかに副ドーパントの添加により立方晶のみが安定化されていることがわかる。

【0036】図4にイオン伝導度の温度依存性を示す。 Er_2O_3 を添加していない $0.92\text{ZrO}_2-0.08\text{Sc}_2\text{O}_3$ では単斜相と菱面体相の混合相のためイオン伝導度の温度依存性がアレリウスの関係からずれて低温側でイオン伝導度が低下する。 Er_2O_3 を添加した $0.92\text{ZrO}_2-0.06\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$ では *

表2

	材料	伝導率($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	伝導率の低下(%)
No. 21	$0.92\text{ZrO}_2-0.06\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$	8.3×10^{-2}	2.3
No. 22	$0.92\text{ZrO}_2-0.04\text{Sc}_2\text{O}_3-0.04\text{Er}_2\text{O}_3$	6.8×10^{-2}	2.4
No. 23	$0.92\text{ZrO}_2-0.02\text{Sc}_2\text{O}_3-0.06\text{Er}_2\text{O}_3$	5.8×10^{-2}	2.3
No. 24	$0.92\text{ZrO}_2-0.06\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Ho}_2\text{O}_3$	7.9×10^{-2}	2.1
No. 25	$0.92\text{ZrO}_2-0.04\text{Sc}_2\text{O}_3-0.04\text{Ho}_2\text{O}_3$	6.4×10^{-2}	2.0
No. 26	$0.92\text{ZrO}_2-0.02\text{Sc}_2\text{O}_3-0.06\text{Ho}_2\text{O}_3$	5.8×10^{-2}	2.1

【0039】(実施例3) $(1-x-y)\text{ZrO}_2-x\text{Sc}_2\text{O}_3-y\text{Er}_2\text{O}_3$ ($0 < x+y \leq 0.16$ かつ $x > 0$, $y > 0$)を所定の化学組成で配合した後、十分混合し、 $20\text{mm}\phi$ 、厚さ 2mm のペレットに成型した。次いで、このペレットを 1600°C の温度で空气中20時間焼成を行ってイオン伝導体を作製した。

【0040】試料の生成相を粉末X線回折で同定した後、イオン伝導率をインピーダンスメータにより、 $10\text{Hz} \sim 1\text{MHz}$ の周波数でスイープした後、インピーダンスプロットを行って測定した。

※

表3

	材料	伝導率($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	
No. 31	$0.96\text{ZrO}_2-0.02\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$	2.2×10^{-2}	(実施例)
No. 32	$0.94\text{ZrO}_2-0.04\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$	6.0×10^{-2}	(実施例)
No. 33	$0.90\text{ZrO}_2-0.08\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$	8.3×10^{-2}	(実施例)
No. 34	$0.88\text{ZrO}_2-0.10\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$	7.3×10^{-2}	(実施例)
No. 35	$0.86\text{ZrO}_2-0.12\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$	2.3×10^{-2}	(実施例)
No. 36	$0.84\text{ZrO}_2-0.14\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$	2.0×10^{-2}	(実施例)
No. 37	$0.80\text{ZrO}_2-0.18\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$	1.1×10^{-2}	(比較例)

【0044】(実施例4) 上記実施例1～実施例3に係るイオン導伝体を用いて、固体電解質とし、図5に示す燃料電池を構成した。その燃料電池に対し、室温～ 800°C の繰り返し熱サイクルを与えたところ、電極との剥離は生じなかった。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、 $\text{ZrO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$

*立方晶の単一相が得られイオン伝導度は直線的なアレリウスの関係をほぼ満足し低温でのイオン伝導度の低下もより少ない。 Er_2O_3 をドーブした場合でも 800°C で $8.5 \times 10^{-2}\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と優れたイオン伝導性を示す。

【0037】以下同様にして測定した 800°C でのイオン伝導度の結果を表2に示す。いずれの場合も 800°C におけるYSZの値 2×10^{-2} より高いイオン伝導度を示した結晶構造は室温まで立方晶が安定化されていた。また、 800°C で300時間保持したときの伝導率の低下は、 Yb_2O_3 をドーブした場合 ($\Delta\rho/\rho = 4.1 \sim 4.7\%$) より小さかった。

【0038】

※【0041】副ドーパント Er_2O_3 により結晶構造は菱面体相があらわれず室温まで立方晶が安定化されていた。実施例1と同様にして測定した 800°C でのイオン伝導度の結果を表3に示す。 $x+y \leq 0.16$ では 800°C におけるYSZの値 2×10^{-2} より高いイオン伝導度を示した。

【0042】 $x+y > 0.16$ の場合(表3のNo. 37)は、YSZよりも伝導率が小さくなり、本発明の目的を果たさなかった。

【0043】

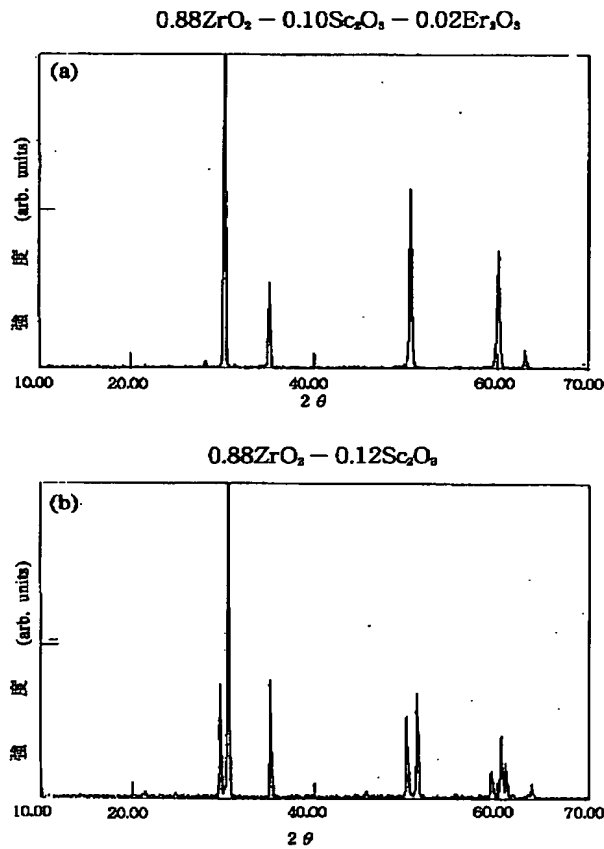
3系はジルコニア系で最も高いイオン伝導度を有するが結晶構造の不安定性のため材料として使えなかったが第2ドーパントの工夫により従来用いられている酸素イオン導伝体YSZに比べて約4倍の伝導度を有し、しかも構造的には立方晶を室温まで安定化することにより熱サイクルに対する機械的強度が強く、高温における伝導率の経時変化の小さな材料を得ることに成功した。

【0046】本発明は各種の用途に有効であり、例えば、固体燃料電池あるいはガスセンサーの固体電解質として好適にもちいることができ、特に、固体燃料電池の低温動作化に大きな貢献をなすものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (a) $0.88\text{ZrO}_2-0.10\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$ 、(b) $0.88\text{ZrO}_2-0.12\text{Sc}_2\text{O}_3$ のX線回折図形。

【図1】



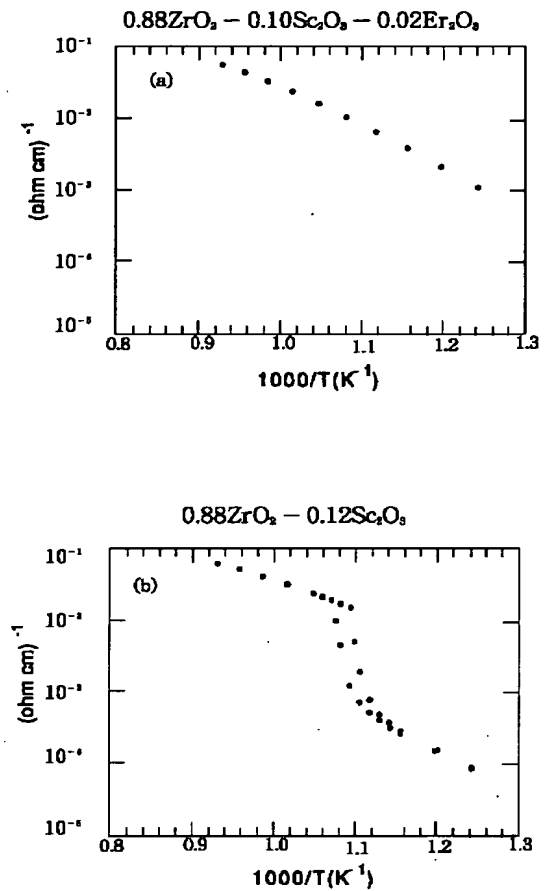
【図2】 (a) $0.88\text{ZrO}_2-0.10\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$ 、(b) $0.88\text{ZrO}_2-0.12\text{Sc}_2\text{O}_3$ のイオン伝導度を示すグラフ。

【図3】 (a) $0.92\text{ZrO}_2-0.06\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$ 、(b) $0.88\text{ZrO}_2-0.12\text{Sc}_2\text{O}_3$ のX線回折図形。

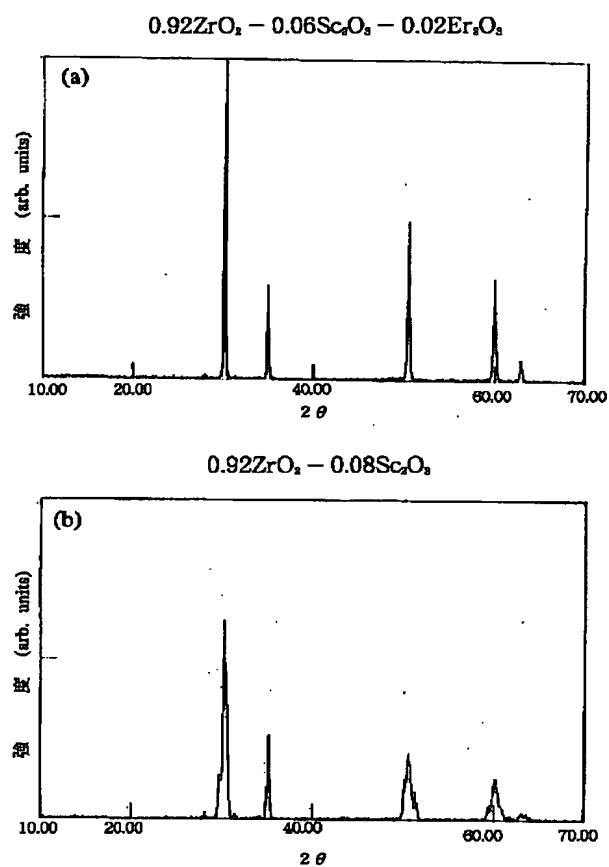
【図4】 (a) $0.92\text{ZrO}_2-0.06\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Er}_2\text{O}_3$ 、(b) $0.88\text{ZrO}_2-0.12\text{Sc}_2\text{O}_3$ のイオン伝導度を示すグラフ。

【図5】燃料電池の概念構成図。

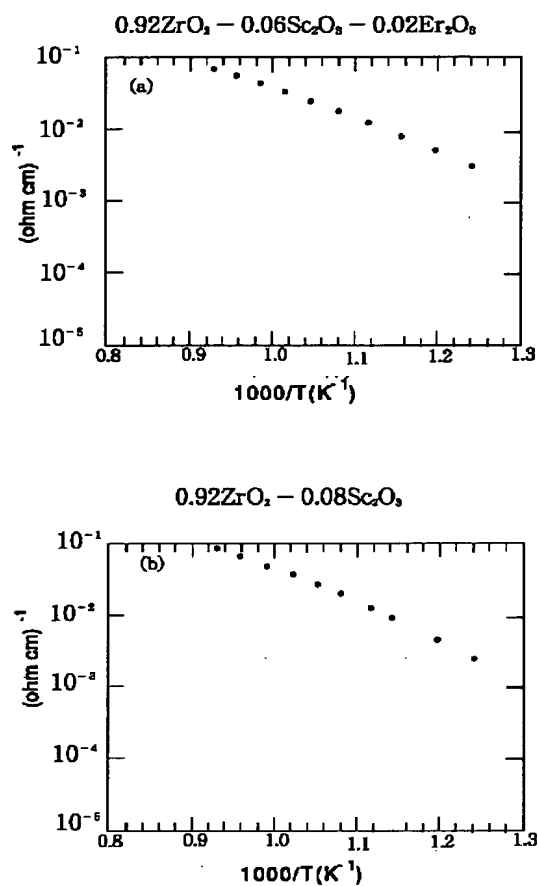
【図2】



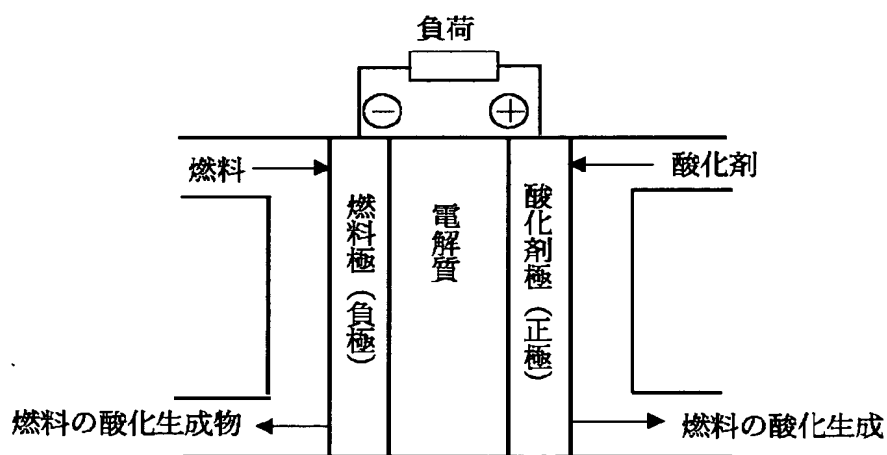
【図3】



【図4】



【図5】



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**